

STUDI KIMIA SENYAWA GLIKOSIDA TUMBUHAN SUNGKEI, *PERONEMA CANESCENS* (VERBENACEAE)

Partomuan Simanjuntak

Puslitbang Bioteknologi-LIPI
Jalan Raya Bogor Km 46, Cibinong 16911

INTISARI

Dua senyawa glikosida dari ekstrak metanol *Peronema canescens* Jack. (Verbenaceae) telah diisolasi dan dielusidasi struktur kimianya. Senyawa fenolik dan flavonoid glikosida tersebut ditentukan berdasarkan data-data spektrometri dari Resonansi Magnet Inti (RMI) proton, 13 karbon, masa dan dengan bantuan ultra-lembayung (ditambah dengan reagen diagnostika untuk senyawa flavonoid glikosida).

ABSTRACT

Two glycoside compounds from methanol extract of *Peronema canescens* Jack. (Verbenaceae) were isolated and elucidated using on the basis of Nuclear magnetic resonances (^1H -, ^{13}C -NMR), mass and ultra-violet (with diagnostic reagent).

PENDAHULUAN

Sungkei, *Peronema canescens* Jack. adalah suatu tumbuhan obat dari familia Verbenaceae dan banyak di kenal sebagai nama *Jati Sabrang* (Jawa, Sunda); *Sungkai*, *Sungaki* atau *Sungkei* (Sumatera, Bengkulu), dan *Kurus* (Kalimantan, Banjarmasin). Tumbuhan ini banyak tumbuh di hutan campuran terutama di hutan sekunder. Berdasarkan informasi daun sungkei banyak digunakan di daerah Bengkulu sebagai obat tradisional yaitu untuk antimalaria [1].

Tujuh senyawa furanoditerpenoid tipe klerodan (clerodane) dari ekstrak aseton daun *Sungkei*, *Peronema canescens* telah berhasil dielusidasi struktur kimianya yang disebut peronemin B₂ (1), A₂(2), B₃(3), A₃(4), B₁(5), C₁(6) dan D₁(7) [2].

Dalam tulisan ini akan dilaporkan dua senyawa glikosida (8 dan 9) yang diisolasi dan dimurnikan dari ekstrak metanol. Identifikasi

dan elusidasi struktur kimia kedua senyawa tersebut ditetapkan berdasarkan data spektrometri RMI proton dan 13 karbon, masa dan dengan bantuan spektra ultra-lembayung (ditambah dengan reagen diagnostik untuk identifikasi senyawa flavonoid glikosida) (Gambar 1).

METODOLOGI

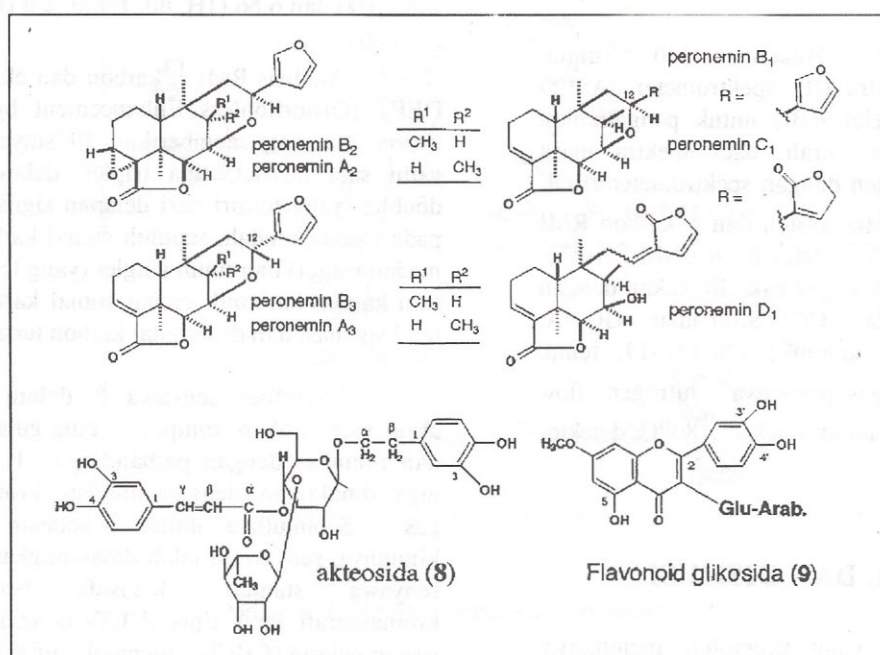
Daun kering *Sungkei* diekstraksi dengan pelarut aseton panas sebanyak tiga kali. Residu atau ampas daunnya diekstraksi kembali dengan pelarut metanol panas (60-70°C) sebanyak tiga kali, kemudian pemisahan dan pemurniannya dilakukan pada kromatografi kolom silika gel dengan menggunakan sistem pelarut kloroform : metanol : air = 65 : 35 : 10. Terhadap contoh yang telah dimurnikan dilakukan elusidasi strukturnya dengan kombinasi metoda RMI proton, 13 karbon, masa, infra- merah (IM) dan ultra-lembayung (UL). Keseluruhan proses tersebut secara skematis dapat dilihat pada gambar 2.

BAHAN DAN ALAT

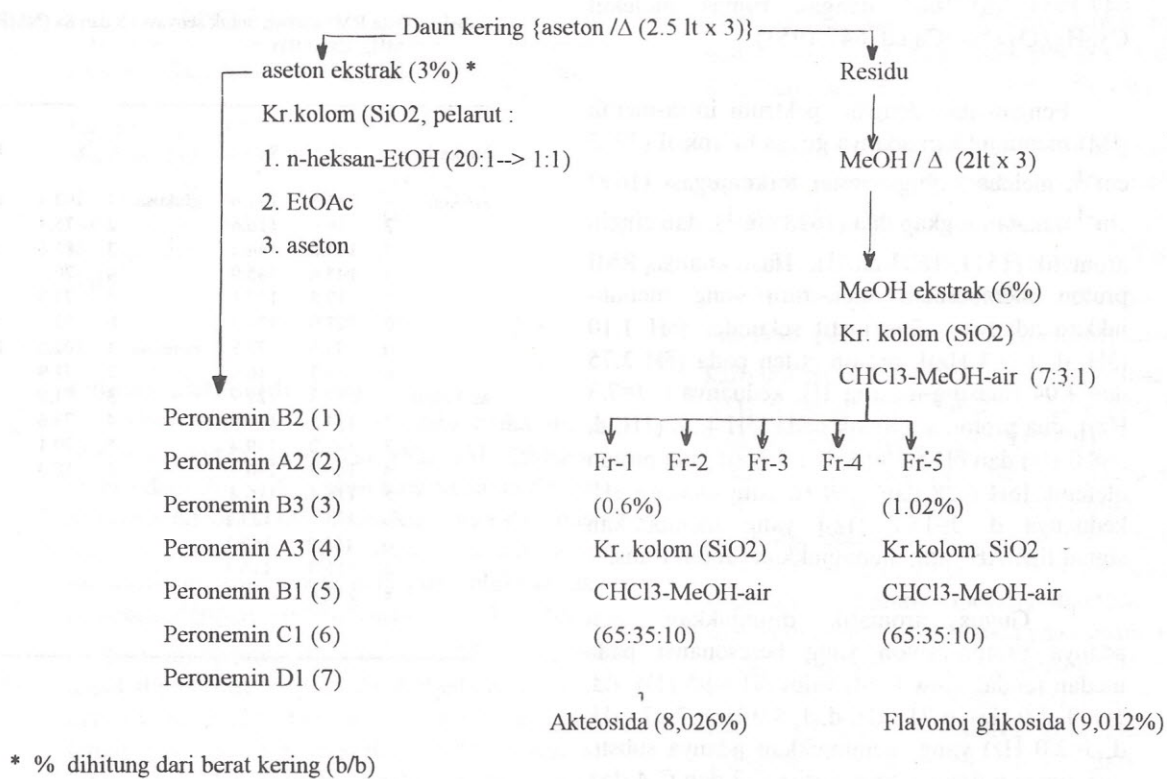
Bahan

Daun kering *Sungkei*, *Peronema canescens* dikumpulkan dari daerah propinsi Bengkulu pada bulan Agustus 1990. Ekstraksi dilakukan dengan aseton panas, kemudian ampasnya diekstraksi kembali dengan metanol panas. Untuk kromatografi kolom digunakan kiesel gel 60 (70-230 mesh, Merck) sebagai fasa diam dan campuran kloroform : metanol : air = 65 : 35 : 10 sebagai eluen. Untuk kromatografi lapis tipis (KLT) digunakan kiesel gel 60 F₂₅₄ plates (0.2 mm, Merck) dan pendeteksian spot pada KLT dilakukan dengan menggunakan reagen 1% Ce(SO₄)₂/10% H₂SO₄ pekat. Reagen diagnostika untuk uji flavonoid yang digunakan adalah pelarut natrium metanolat, natrium asetat, kom-

binasi natrium asetat-asam borat dan aluminium klorida.



Gambar 1. Struktur senyawa kimia hasil isolasi dari *Peronema canescens*.



Gambar 2. Prosedur isolasi senyawa kimia 1-9

Alat

Spektrometer Hitachi 330 untuk pengambilan spektra UL, spektrometer JASCO FT/IR (dengan pelet KBr) untuk pengambilan data spektra infra-merah, data spektra masa (FAB-MS) diperoleh dengan spektrometer JEOL SX-102, data spektra proton dan ^{13}C karbon RMI diukur dengan spektrometer JEOL JNM EX-270. Identifikasi adanya gugus gula dilakukan dengan menggunakan alat GC Shimadzu GC-9A, dengan kondisi ; kolom : 2% OV-17; temp. kolom : 140°C ; gas pembawa : nitrogen; flow rate : 50 ml/men.; temp. injeksi : 180°C ; detektor : FID.

HASIL DAN DISKUSI

Senyawa 8 yang diperoleh mempunyai bentuk serbuk amorf. $[\alpha]_D - 82.9^{\circ}$ ($c=1.17$, dalam pelarut metanol), dan dari data spektrometri Masa (FAB-MS) memberikan m/z 647.1954 ($M+\text{Na}^+$) dengan rumus molekul $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{15}\text{Na}$ (Calcd. 647.1953).

Pengamatan dengan spektrum infra-merah (IM) menunjukkan adanya gugus hidroksil (3335 cm^{-1} , melebar), gugus ester terkonjugasi (1697 cm^{-1}), ikatan ragkap dua (1628 cm^{-1}), dan cincin aromatik ($1511, 1603\text{ cm}^{-1}$). Hasil analisis RMI proton memberikan spektrum yang menunjukkan adanya gugus metil sekunder [$\delta\text{H } 1.10$ (3H, d, $J=6.3\text{ Hz}$)], proton etilen pada [$\delta\text{H } 2.75$ dan 4.04 (masing-masing 1H, keduanya t, $J=7.3\text{ Hz}$)], dua proton anomerik pada [$\delta\text{H } 4.38$ (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$) dan $\delta\text{H } 5.19$ (d, $J=1.3\text{ Hz}$)], dua proton olefenik [$\delta\text{H } 6.28$ dan 7.60 (masing-masing 1H, keduanya d, $J=15.8\text{ Hz}$)] yang memberikan signal tipe AB yang menunjukkan proton trans.

Gugus aromatik ditunjukkan oleh adanya proton-proton yang beresonansi pada medan rendah (low field) yaitu $\delta\text{H } 6.95$ (1H, dd, $J=8.0, 2.0\text{ Hz}$), 6.71 (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.07 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$) yang menunjukkan adanya substitusi gugus hidroksil pada posisi C-3 dan C-4 dari gugus kafeat (cafeic acid). Demikian juga untuk aromatik lain adanya substitusi gugus hidroksil

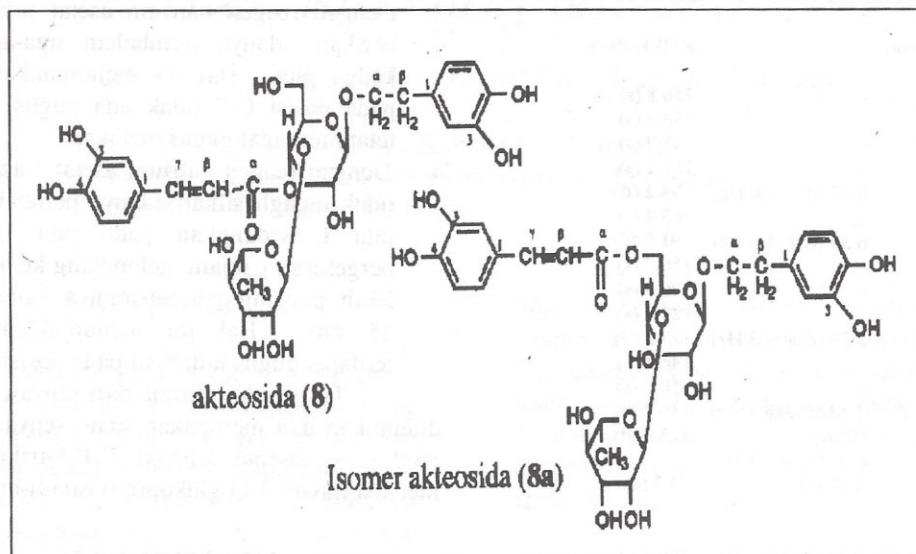
pada posisi C-3 dan C-4 ditunjukkan oleh spektra pada $\delta\text{H } 6.71$ (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$), 6.79 (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$) dan 6.56 (1H, dd, $J=8.0, 2.0\text{ Hz}$).

Analisis RMI ^{13}C karbon dan eksperimen DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) memberikan 29 sinyal karbon yaitu satu kuartet, tiga triplet, delapan belas doublet (yang terdiri dari delapan signal karbon pada medan rendah, sepuluh signal karbon pada medan tinggi) dan tujuh singlet (yang terdiri dari satu karbon karbonil, empat signal karbon yang teroksigenasi dan dua signal karbon tersier).

Hidrolisis senyawa 8 dalam suasana asam memberikan komponen gula-gula glukosa dan ramnosa dengan perbandingan 1 : 1 yang juga dibuktikan dengan analisis kromatografi gas. Selanjutnya untuk penetapan struktur kimianya, senyawa 8 telah dibandingkan dengan senyawa standar akteosida berdasarkan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan 3 jenis sistem pelarut (CHCl_3 : metanol : air = 10 : 3 : 1; metanol : air = 2 : 1 dan asetonitril : air = 1 : 1) dan spektra proton-RMI (Tabel 1, Gambar 3).

Tabel 1. Data RMI karbon untuk senyawa 8 dan 8a (NMR 67.5 MHz, CD_3OD)

No karbon	8	8a		8	8a
aglikon	1	131.5	glukosa	1	103.8
	2	116.6		2	75.4
	3	144.0		3	81.6
	4	145.6		4	70.2
	5	117.3		5	75.8
	6	121.0		6	62.1
as. kafeat	α	71.9	ramnosa	1	102.6
	β	36.3		2	71.9
	1	127.3		3	71.9
	2	114.5		4	73.6
	3	149.2		5	70.1
	4	146.3		6	18.3
	5	116.4			
	6	123.1			
	α	168.2			
	β	115.4			
	τ	147.8			



Gambar 3. Struktur akteosida dan isomernya.

Tabel II. Spektrum UV senyawa 9 dengan variasi reagen diagnostik

Pelarut	Band I(240-280 nm)	Band II(320-340 nm)
Metanol	256, 261	351
NaOMe	215, 242, 248, 262	402
AlCl ₃	254, 261	275, 295, 432
NaOAc	258, 260	352
NaOAc/ H ₃ BO ₃	258, 261	376

Isomer akteosida (8a)

Dari penelusuran data kimia fisika untuk senyawa isomer akteosida (8a) [3] diketahui bahwa data IM, RMI proton hampir sama dengan senyawa akteosida (8). Demikian juga dari hasil hidrolisis senyawa 8a dalam suasana asam memberikan komponen gula-gula glukosa dan ramnosa dengan perbandingan 1 : 1. Tetapi dengan menggunakan analisis RMI ¹³karbon dapat dipastikan bahwa ada perbedaan antara 8 dengan 8a pada dua atom karbonnya, yaitu terdapatnya dua signal karbon pada pergeseran kimia ke medan rendah. Karbon pertama, pada C-3 glukosa mengalami pergeseran kimia

menjadi δC 84.2 (+ 3.6 ppm) dan kedua, pada C-6 glukosa mengalami pergeseran kimia ke δC 64.7 (+ 2.6 ppm). Jadi, struktur 8a merupakan suatu isomer akteosida 8 yang gugus ramnosil dan kafeoil nya berada pada posisi C-3 dan C-6 di dalam gugus glukosa (Tabel 1, Gambar 3).

Senyawa 9 mempunyai bentuk amorf yang berwarna kuning, dan data spektrometri masa (FAB-MS) memberikan nilai m/z 611 (M+H)⁺; 617 (M+Li)⁺; dan 633 (M+Na)⁺ (Tabel II). Spektrum IM menunjukkan adanya gugus hidroksil pada 3300 cm⁻¹ (melebar) dan gugus karbonil pada 1660 cm⁻¹. Hasil analisis proton RMI menunjukkan bahwa pada moiety benzoil terdapat satu gugus metoksi (δH 3.67 ppm). Adanya dua proton yang berada pada posisi H-6 dan H-8 dapat diketahui dari tetapan kopling (coupling constant) sebesar 1.0 Hz (yaitu δH 6.34, 6.47, keduanya d, J=1.0 Hz). Pada gugus sinamoil (cinnamoyl moiety) diketahui adanya spektrum proton yang berada pada posisi H-2', H-5' dan H-6' yaitu masing-masing δH 8.29 (d, J=1.3 Hz), 7.33 (d, J=8.3 Hz) dan 8.39 (dd, J=1.3, 8.3 Hz). Adanya gula glukosa dan arabinosa dapat diketahui dari proton anomernya pada δH 4.38 (d, J=8.0 Hz), δH 5.19 (d, J=1.3 Hz).

Tabel III. Data Spektra proton dan ¹³karbon RMI senyawa 9 (δH 270 MHz, piridin dan 67.5 MHz, piridin)

No.	RMI proton	RMI-karbon
aglikon	2	-
	3	-
	4	-
	5	-
	6	6.47 (d, J=1.0 Hz)
	7	-
	8	6.34 (d, J=1.0 Hz)
	9	-
	10	-
	1'	-
	2'	8.29 (d, J=1.3 Hz)
	3'	-
	4'	-
	5'	7.33 (d, J=8.3 Hz)
	6'	8.39 (dd, J=1.3, 8.3 Hz)
	Ome	3.67 (s)
glukosa	1	5.44 (d, J=6.6 Hz)
	2	4.19 (m)
	3	4.10 (m)
	4	4.24 (m)
	5	4.16 (m)
	6	4.43 (m)
arabinosa	1	6.57 (d, J=7.3 Hz)
	2	4.91 (t, J=8.3 Hz)
	3	4.19 (m)
	4	4.55 (d, J=3.0 Hz)
	5	4.21 (m)

Hidrolisis senyawa 9 dalam suasana asam memberikan komponen gula glukosa dan arabinosa yang dibandingkan dengan standar pada analisis kromatografi gas. Dari analisis ¹³karbon dan eksperimen DEPT diperoleh dua puluh tujuh signal karbon yang terdiri dari sepuluh (singlet), empat belas (doublet), dua (triplet) dan satu (kuartet) (Tabel III). Dalam menentukan adanya gugus-gugus hidroksil dan metoksil dan posisi kedua gugus tersebut dapat dijelaskan melalui eksperimen UL ditambah dengan reagen diagnostika [4] sebagai berikut :

1. Dengan reagen natrium metanolat menghasilkan munculnya pita baru pada pita I (240 - 280 nm), dan terjadi pergeseran panjang gelombang pada pita II (320 - 340 nm) ke arah yang lebih panjang *bathochromic* sebesar 51 nm. Hal ini menunjukkan terdeteksinya gugus hidroksil pada posisi C-3' dan C-4'.
2. Dengan reagen aluminium klorida menunjukkan tidak terjadi perubahan apa-apa pada

pita I, sedangkan pada pita II muncul pita baru yang menunjukkan adanya gugus hidroksil pada posisi C-3', C-4' dan C-5'.

3. Dengan reagen natrium asetat tidak memberikan adanya perubahan apa-apa pada kedua pita. Hal ini menunjukkan bahwa pada posisi C-7 tidak ada gugus hidroksil tetapi terdapat gugus metoksil.
4. Dengan reagen natrium asetat / asam borat tidak menghasilkan adanya perubahan pada pita I, sedangkan pada pita II terjadi pergeseran panjang gelombang ke arah yang lebih panjang gelombangnya yaitu sebesar 25 nm. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat gugus hidroksil pada posisi C-5.

Jadi struktur kimia dari senyawa 9 dapat ditentukan dan merupakan suatu senyawa flavonoid yang disebut sebagai 3',4',5-trihidroksi-7-metoksi flavon-3-O-glukopiranosilara-binosida.

KESIMPULAN

Dari studi kimia terhadap tumbuhan obat tradisional Indonesia, *Sungkei*, *Peronema canescens* (Verbenaceae) telah diisolasi dan dielusidasi struktur kimia baru dari senyawaan furanoditerpen tipe klerodan yang dinamakan sebagai peronemin A2, A3, B1, B2, B3, C1, dan D1, dan 2 senyawa glikosida yang telah dikenal yaitu glikosida asam kafeat. Senyawa glikoida yang merupakan senyawa sangat polar diperlukan ekstraksi dengan pelarut-pelarut polar seperti metanol atau air.

PUSTAKA

1. I. Kitagawa. *Research Report of Investigation of Naturally occurring Drug Materials in Indonesia* 2. Osaka (1990).
2. I. Kitagawa, P. Simanjuntak, N. Nagami, T. Mahmud, H. Shibuya and M. Kobayashi, Indonesian Medicinal PLants VII. Seven New Clerodane-type Diterpenoids, peronemin A2, A3, B1, B2, B3, C1 and from leaves of *Peronema canescens* (Verbenaceae) *Chemical Pharm. Bull.* 42, 1050 - 1055 (1994).
3. R. Cooper, P.H. Solomon, I. Kubo, K. Nakanishi, J. Shoolery and J.L. Occolowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7953 (1980).
4. T.J. Mabry, K.R. markham and M.B. Thomas, *The systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York, Berlin (1970).